

## PRODUCTION OF 1-HEXENE

**Publication number:** JP10007593

**Publication date:** 1998-01-13

**Inventor:** OGURI MOTOHIRO; AOYAMA TAKAMITSU;  
YAMAMOTO TOSHIHIDE; MIMURA HIDEYUKI; KOIE  
YASUYUKI

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

- international: **B01J31/12; B01J31/14; B01J31/22; C07B61/00;  
C07C2/30; C07C2/32; C07C7/148; C07C11/107;  
B01J31/12; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00;  
C07C7/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07B61/00;  
C07C11/107; B01J31/12; B01J31/14; B01J31/22;  
C07C2/30; C07C2/32; C07C7/148**

- European:

**Application number:** JP19960155803 19960617

**Priority number(s):** JP19960155803 19960617

**Report a data error here**

### Abstract of JP10007593

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce 1-hexene without separating the by-produced polymer from the system while preventing the clogging of the apparatus by trimerizing ethylene in the presence of a chromium-based catalyst and introducing a deactivation agent into the system at a specific temperature to deactivate the catalyst. **SOLUTION:** 1-Hexene useful as a comonomer of a linear low-density polyethylene or a raw material for a plasticizer can be produced by trimerizing ethylene in the presence of a chromium-based catalyst composed of a chromium compound and an alkyl metal compound, keeping the reaction product at 85-180 deg.C after the trimerization reaction and introducing 3-2,000mol-equivalent (based on the total molar number of metals in the chromium-based catalyst) of a deactivation agent into the treating system to effect the deactivation of the chromium-based catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

特開平10-7593

(43)公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 11/107		9734-4H	C 0 7 C 11/107	
B 0 1 J 31/12			B 0 1 J 31/12	X
31/14			31/14	X
31/22			31/22	X
C 0 7 C 2/30		9734-4H	C 0 7 C 2/30	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-155803

(22)出願日 平成8年(1996) 6月17日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6-7-8

(72)発明者 青山 隆充

三重県四日市市羽津乙129

(72)発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3-5-1

(72)発明者 三村 英之

三重県四日市市別名3-5-1

(72)発明者 越江 泰之

三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54)【発明の名称】 1-ヘキセンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 クロム系触媒の存在下にエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、エチレンの三量化反応に用いた活性なクロム系触媒を反応終了後に失活処理する際に、副生するポリマーを系外に取り出すことなく、また安定に失活処理を行うことのできる1-ヘキセンの製造方法を提供する。

【解決手段】 三量化反応終了後、反応生成液を85℃以上の温度に保持して、クロム系触媒に含有される金属の合計モル濃に対して3モル当量以上の失活剤を、処理系に導入してクロム系触媒を失活させ1-ヘキセンを製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】クロム系触媒の存在下にエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、三量化反応終了後、反応生成液を85～180℃の温度に保持して、クロム系触媒に含有される金属の合計モル数に対して3～2000モル当量の失活剤を、処理系に導入してクロム系触媒を失活させる失活処理工程を含むことを特徴とする1-ヘキセンの製造方法。

【請求項2】クロム系触媒が少なくとも(A)クロム化合物、(B)アルキル金属化合物からなる触媒であることを特徴とする請求項1に記載の1-ヘキセンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化による1-ヘキセンの製造方法に関する。さらに詳しくはエチレンの三量化反応に用いた活性なクロム系触媒を反応終了後に失活処理する工程において、副生するポリマーを系外へ取り出すことなく、また失活処理時の反応器、制御弁、配管、ポンプ等の装置を詰まらせることなく、安定に失活処理を行うことのできる1-ヘキセンの製造方法に関するものである。本発明で得られる1-ヘキセンは、低密度ポリエチレン(LDPE)の原料モノマーや可塑剤原料として極めて有用な化合物である。

## 【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化する反応において、クロム系触媒を用い1-ヘキセンを製造することは公知である。例えば、米国特許第347840号明細書及び特開昭62-265237号公報には、クロム化合物、アルミノキサンとジメトキシエタン等のエーテル化合物類からなる触媒系が、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキルからなる触媒系が、又特開平8-59732号公報には、クロム化合物、イミド化合物及び金属アルキルからなる触媒系が開示されている。

【0003】この製造プロセスは一般に大別して、三量化反応工程、未反応エチレン回収工程、触媒の失活工程および脱灰工程、1-ヘキセンおよび溶媒の留置工程から成っている。ところで、前記クロム触媒系を用いたエチレンの三量化では何れの触媒系もポリマーの副生は避けられない。従って、これらの工程において、最も重要な技術課題の一つは副生したポリマーの取り扱いにある。即ち、副生したポリマーは、未反応エチレンの回収工程や触媒の失活工程および脱灰工程における反応器、制御弁、配管、ポンプ等の装置中に徐々に形成され、詰まりの原因となったり、熱伝達を害する等の安定運転の妨げとなる可能性がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、特開平7-1

49671号公報には、クロム系触媒を使用した $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法において、低重合反応を特定の反応条件でコントロールすることにより反応液中の副生ポリマーの形状を特定のものとし、そして特定構造の固液分離装置を使用して副生ポリマーを系外に除去するプロセスが開示されている。しかしながら、このような方法では、副生ポリマーの除去に要する新たな装置を設置しなければならず、その費用や労費が増大するのは免れない。その上、そのポリマーの脱染に時間と労力を要するという問題があった。さらに、副生ポリマーの形状を特定のものとするため反応条件が制約され、触媒活性を高くすることができないという欠点もあった。

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、エチレンの三量化反応に用いた活性なクロム系触媒を反応終了後に失活処理する際に、副生するポリマーを系外に取り出すことなく、また失活処理時の反応器、制御弁、配管、ポンプ等の装置を詰まらせることなく、安定に失活処理を行うことのできる1-ヘキセンの製造方法を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、クロム系触媒の存在下にエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、三量化反応終了後、反応生成液を特定の温度に保持して、特定量の失活剤を、処理系に導入してクロム系触媒を失活させると副生ポリマーを系外に取り出すことなく、また失活処理時の反応器、制御弁、配管、ポンプ等の装置を詰まらせることなく、安定に失活処理を行うことができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、クロム系触媒の存在下にエチレンを三量化して1-ヘキセンを製造する方法において、三量化反応終了後、反応生成液を85～180℃の温度に保持して、クロム系触媒に含有される金属の合計モル数に対して3～2000モル当量の失活剤を、処理系に導入してクロム系触媒を失活させる失活処理工程を含むことを特徴とする1-ヘキセンの製造方法に関する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0009】本発明において1-ヘキセンは、クロム系触媒の存在下にエチレンを三量化させることによって得られる。このクロム系触媒は、少なくとも(A)クロム化合物、(B)アルキル金属化合物、および所望に応じて用いられる(C)イミド化合物、ピロール含有化合物及びエーテル化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種以上のヘテロ元素含有有機化合物から成っている。

【0010】本発明で使用される(A)クロム化合物と

しては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(1)



(1)

(式中、mは1～6の整数であり、nは0～4の整数である。またAは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アレン、アルコキシ基、カルボキシレート基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル並びに酸素からなる群より選ばれた1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0011】上記一般式(1)において、炭素数1～20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル基、ネオペンチル基、シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数6～20のアリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基又はトルイル基等が挙げられる。炭素数6～20のアレンとしては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、エチルベンゼン又はヘキサメチルベンゼン等が挙げられる。炭素数1～20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。炭素数1～20のカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシシロ-2-エチルヘキサノエート基、イソオクタネート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、オレレート基、ペンゾエート基、又はナフテネート基等が挙げられる。炭素数1～20のβ-ジケトナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート基、1, 3-ブタンジオナート基、2-メチル-1, 3-ブタンジオナート基、ベンゾイルアセトナート基等が挙げられる。炭素数1～20のβ-ケトエステル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセテート基等が挙げられる。アミド基としては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルアミド基又はジシクロヘキシルアミド基が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0012】上記一般式(1)において、窒素含有化合物

物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ピリジン、アミド、又はニトリル等が挙げられる。アンチモン含有化合物物としては、特に限定するものではないが、例えば、トリアリールアンチモン、又はトリアルキルアンチモン等が挙げられる。リン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィン、ホスファイト、又はホスフィンオキシド等が挙げられる。酸素含有化合物物としては、特に限定するものではないが、例えば、水、無水カルボン酸、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等であり、硫黄含有化合物物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルフォン、チオフェン、又はスルフィド等が挙げられる。

【0013】上記一般式(1)で示されるクロム化合物物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロム(II)ジメチル、クロム(III)トリメチル、クロム(IV)テトラメチル、クロム(III)トリス(α-アリル)、クロム(III)テトラキス(α-アリル)、クロム(IV)テトラキス(ネオペンチル)、クロム(IV)テトラキス(トリメチルシリルメチル)、クロム(III)ビス(シクロペンタジエニル)、クロム(III)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)、クロム(III)トリス(α-アリル)、クロム(IV)テトラキス(α-アリル)、クロム(II)ジフェニル、クロム(0)ビス(ベンゼン)、クロム(II)ジフェニル(ベンゼン)、クロム(0)ビス(エチルベンゼン)、クロム(0)ビス(ヘキサメチルベンゼン)、クロム(II)シクロペンタジエニル(ベンゼン)、クロム(IV)テトラメチル、クロム(IV)テトラエトキシド、クロム(IV)テトラプロポキシド、クロム(IV)テトラブトキシド、クロム(IV)テトラヘキシルオキシド、クロム(IV)テトラステアリルオキシド、クロム(IV)テトラフェノキシド、クロム(III)ビス(アセテート)、クロム(III)トリス(アセテート)、クロム(III)ビス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(プロピオネート)、クロム(III)トリス(ブチレート)、クロム(III)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(イソオクタネート)、クロム(III)トリス(イソオクタネート)、クロム(III)トリス(オキシシロ-2-エチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ジクロロエチルヘキサノエート)、クロム(III)トリス(ネオペンタノエート)、クロム(III)ビス(ネオペンタノエート)、クロム(III)トリス(ラウレート)、クロム(III)ビス(ラウレート)、クロム(III)トリス(ステアレート)、クロム(III)ビス(ステアレート)、クロム(III)トリス(オレレート)、クロム(III)ビス(オレレート)、クロム(III)トリス(ベンゾエート)、

クロム(III)ビス(ナフテネート)、クロム(III)トリス(ナフテネート)、クロム(III)オキザレート、クロム(III)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、クロム(III)トリス(1, 3-ブタンジオナート)、クロム(III)トリス(2-メチル-1, 3-ブタンジオナート)、クロム(III)トリス(ペンゾイルアセトナート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(ジメチルアミド)、クロム(III)トリス(ジシクロヘキシルアミド)、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、塩化クロミル、過塩素酸クロム、二塩化ヒドロキシクロム、硝酸クロム、硫酸クロム等が挙げられる。さらに、トリクロロトリアニンクロム(III)、ジクロロビス(ピリジン)クロム(III)、ジクロロビス(4-エチルピリジン)クロム(III)、トリクロロトリピリジンクロム(III)、トリクロロトリス(4-イソプロピルピリジン)クロム(III)、トリクロロトリス(4-エチルピリジン)クロム(III)、トリクロロトリス(4-フェニルピリジン)クロム(III)、トリクロロ(1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)クロム(III)、ジクロロジニトロシルビス(4-エチルピリジン)クロム(III)、ジクロロジニトロシルビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(III)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(III)、トリクロロトリス(トリフェニルホスフィン)クロム(III)、トリクロロビス(トリブチルホスフィン)クロム(III)ダイマー、トリクロロトリス(ブチルアセトナート)クロム(III)、トリクロロトリス(エチルアセトナート)クロム(III)、トリクロロトリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、トリクロロトリス(ジオキサン)クロム(III)、トリクロロトリス(iso-プロパノール)クロム(III)、トリクロロトリス(2-エチルヘキサノール)クロム(III)、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム(III)、クロム(III)トリス(アセトナート)無水酢酸付加物、ヒドリドリカルボニル(カーシクロペンタジエニル)クロム(III)等が挙げられる。

【0014】これらのうち取り扱いやすさ及び安定性の面から、カルボキシレート基を有するクロムカルボキシレート化合物及びβ-ジケトナート基を有するクロムβ-ジケトナート化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、クロム(III)トリス(2-エチルヘキサノ-

エート)、クロム(III)トリス(ナフテネート)、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(III)トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)が用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用するのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0015】本発明において使用される(B)アルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(2)

(2)

$R_p M X_q$   
(式中、pは $0 < p \leq 3$ の数であり、qは $0 \leq q < 3$ の数であって、しかも $p+q$ は1~3の数である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ホロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1~10のアルキル基より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物、又はアルミニウムが好適なものとして挙げられる。

【0016】上記一般式(2)において、炭素数1~10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基、又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

【0017】なお、上記一般式(2)において、MがAlとなる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $Al_2R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0018】上記一般式(2)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルホロン、トリエチルホロン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムとヒドリ、ジイソブチルアルミニウムとヒドリ、ジエチルアルミニウムとヒドリ、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロ

ロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウム、エトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロピド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0019】本発明において使用されるアルミノキサンとは、前記のアルキルアルミニウム化合物と水とを一定範囲内の量比で反応させて得られる加水分解生成物である。アルキルアルミニウム化合物を加水分解する方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、(1)アルキルアルミニウム化合物そのまま、又は有機溶媒の希釈溶液に水を接触させる方法、(2)アルキルアルミニウム化合物と塩化マグネシウム・6水塩、硫酸鉄・7水塩、硫酸銅・5水塩等の金属塩の結晶水と反応させる方法、等が採られる。具体的には、前記特開昭62-265237号公報や特開昭62-148491号公報に開示されている。加水分解を行う際のアルキルアルミニウム化合物と水とのモル比は1:0.4~1:1.2、好ましくは1:0.5~1:1.0である。

【0020】これらのアルキル金属化合物のうち入手の容易さ及び活性の面からトリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウムが好ましく用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0021】さらに、所望に応じて用いられる(C)へテロ元素含有有機化合物としては、イミド化合物、ピロリ含有化合物及びエーテル化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種以上の化合物が挙げられる。イミド化合物としては、イミド構造を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、特に制限はないが、例えば、マレイミド、1-クロロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-プロポエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-フルオロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-トリフルオロメチルエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-2-ジクロロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、シトラコニイミド、2-ブテン-2, 3-ジカルボキシイミド、1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボキシイミド、スクシニイミド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -メチルスクシニイミド、 $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -プロピルスクシニイミド、グルタリイミド、3, 3-ジメチルグルタリイミド、ベメグリド、フタルイミド、3, 4, 5, 6-テトラクロロフタルイミド、1, 2-シクロヘキサジカルボキシイミド、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、1, 2, 3, 4-テトラヒドロフタルイミド、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド、1, 8-ナフタルイミド、2, 3-ナフタレンジ

カルボキシイミド、シクロヘキシイミド、N-クロロスクシニイミド、N-プロモスクシニイミド、N-ヨードスクシニイミド、N-(メトキシカルボニル)マレイミド、N-(ヒドロキシ)マレイミド、N-(カルバモイル)マレイミド等のイミド類が挙げられる。

【0022】さらに、N-(トリメチルシリル)マレイミド、N-(トリメチルシリル)コハクイミド、N-(トリメチルシリル)シトラコニイミド、N-(トリメチルシリル)-2-ブテン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリメチルシリル)-1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボキシイミド、N-(トリメチルシリル)-3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド、N-(トリメチルシリル)スクシニイミド、N-(トリエチルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-プロピルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-ブチルシリル)マレイミド、N-(トリ-n-ヘキシルシリル)マレイミド、N-(トリペンシルシリル)マレイミド、N-(n-ブチルジメチルシリル)マレイミド、N-(n-ブチルジメチルシリル)マレイミド、N-(ジメチルゼキシルシリル)マレイミド、N-(n-オクチルジメチルシリル)マレイミド、N-(n-オクタデシルジメチルシリル)マレイミド、N-(ペンシルジメチルシリル)マレイミド、N-(メチルジブチルシリル)マレイミド、N-(フェニルジメチルシリル)マレイミド、N-(p-メトキシフェニルジメチルシリル)マレイミド、N-(p-トリルジメチルシリル)マレイミド、N-(トリフェニルシリル)マレイミド、N-(トリブチルシリル)マレイミド、N-(トリオクチルシリル)マレイミド、N-(ジイソブチルアルミニウム)マレイミド、N-(ジエチルアルミニウム)マレイミド、水銀マレイミド、銀マレイミド、カルシウムマレイミド、カリウムマレイミド、ナトリウムマレイミド、リチウムマレイミド等の金属イミド類が挙げられる。

【0023】ここで、金属イミドとは、イミドから誘導される金属イミド、あるいはこれらの混合物であり、具体的にはイミドとI A族、I A族、I B族、I I B族、I I I B族及びI V B族から選択される金属との反応により得られるイミド化合物である。この金属イミド化合物の合成法は、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、I A及びI A族金属のイミド化合物は、リチウム、ブチルリチウム、ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、臭化メチルマグネシウム、塩化ブチルマグネシウム等のI A及びI A族金属化合物とイミド化合物を反応させることで合成できる。又、I B及びI I B族金属のイミド化合物は、硝酸銀、塩化銀、塩化水銀等のI B及びI I B族金属化合物とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させることで合成できる。I I I B及びI V B族金属のイミド化合物は、トリメチルシリルクロリド、トリブチルシリルクロリド、トリブチルチンクロリド、ジエチルアルミニウム

クロリド等のIIB及びIVB族の金属塩化物とイミド化合物をアルカリの存在下で反応させたり、前記のIIB及びIVB族の金属塩化物とIA、IIA、IB、IIB族の金属イミド化合物を反応させたり、又、トリブチルチンヒドリド、トリイソブチルアルミニウムヒドリド等のIIB及びIVB族の金属ヒドリドとイミド化合物を反応させることで合成できる。具体的には、Polymer Journal, 24, 679 (1992)によれば、N-(トリアルキルシリル)マレイミドは、マレイミド又は銀マレイミドとトリアルキルシリルクロリドを3級アミン化合物存在下で反応させ、次いで蒸留または再結晶して合成される。また、Journal of Organic Chemistry, 39, 21 (1974)によれば、銀マレイミドは、マレイミドと硝酸銀をエタール/ジメチルスルホキシド中で苛性ソーダ存在下で反応させて合成される。

【0024】ピロール含有化合物としては、ピロール環構造を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、特に制限はないが、例えば、ピロール、2,5-ジメチルピロール、3,4-ジメチルピロール、2,4-ジメチル-3-エチルピロール、3,4-ジクロロピロール、2,3,4,5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、3-アセチル-2,4-ジメチルピロール、ピロール-2-カルボキシ酸、ピロール-2-カルボキシルデヒド、エチル-2,4-ジメチル-5-(エトキシカルボニル)-3-ピロール-プロピオネート、エチル-3,5-ジメチル-2-ピロールカルボキシレート、テトラヒドロインドール等のピロール、リチウムピロリド、ナトリウムピロリド、カリウムピロリド、セシウムピロリド、ジエチルアルミニウムピロリド、エチルアルミニウムピロリド、アルミニウムトリピロリド、ジイソブチルアルミニウムピロリド、ナトリウム-2,5-ジメチルピロリド、カリウム-2,5-ジメチルピロリド、セシウム-2,5-ジメチルピロリド、ジエチルアルミニウム-2,5-ジメチルピロリド、エチルアルミニウム-2,5-ジメチルピロリド、エチルアルミニウムビス(2,5-ジメチルピロリド)、アルミニウムトリス(2,5-ジメチルピロリド)、ジイソブチルアルミニウム-2,5-ジメチルピロリド等の金属ピロリドが挙げられる。

【0025】エーテル化合物としては、エーテル結合を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、特に制限はないが、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ヒラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。これらのうち活性の前から、マレイミド、N-(トリメチルシリル)マレイミド、ピロール、2,5-ジメチルピロール、ジメトキシエタンが好ましく用いられる。また、これらヘテロ元素含有有機化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0026】本発明における、前記(A)クロム化合物、(B)アルキル金属化合物、及び必要に応じて用いる(C)ヘテロ元素含有有機化合物の混合割合は、

(A)クロム化合物1モルに対して、(B)アルキル金属化合物は通常、0.1~10,000当量であり、好ましくは3~3,000当量、より好ましくは10~2,000当量である。また、必要に応じて用いる

(C)ヘテロ元素含有有機化合物の使用量は、(A)クロム化合物1モルに対して通常、0.1~1,000当量であり、好ましくは0.5~500当量、より好ましくは1~300当量である。本発明のクロム系触媒は、前記の(A)クロム化合物、(B)アルキル金属化合物及び必要に応じて(C)ヘテロ元素含有有機化合物を原料として、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量反応原料であるエチレンの存在下に(A)クロム化合物、

(B)アルキル金属化合物及び(C)ヘテロ元素含有有機化合物を接触させて触媒を調製し、接触と同時に三量反応を開始する方法、または(A)クロム化合物、

(B)アルキル金属化合物及び(C)ヘテロ元素含有有機化合物を前もって接触させて触媒を調製した後、エチレンと接触させて三量反応を行う方法が採られる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0027】この触媒系を調整する際、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり、0.001マイクログラム~1.00ミリオール、好ましくは0.01マイクログラム~10ミリオールの濃度で使用される。またここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び短化メチレン、クロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応原料のオレフィンそのもの、あるいは反応生成物、例えば、ブテン、1-ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン等のオレフィンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、触媒調製時の触媒濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0028】また、クロム化合物、アルキル金属化合物及びヘテロ元素含有有機化合物を接触させる際の温度は、通常-100~250℃、好ましくは0~200℃である。触媒系の調整時間は特に制限されず、通常0分~24時間、好ましくは0分~2時間である。なお、触媒調製のすべの操作は、蒸気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料および溶媒は十分に乾燥

しておくことが好ましい。

【0029】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム系触媒に、所望に応じて更に、塩素、臭素、ヨウ素、ブチルクロリド、アミルクロリド、ヘキシルクロリド、ヘプチルクロリド、オクチルクロリド、ノニルクロリド、デシルクロリド、ラウリルクロリド、メチルプロミド、プロピルプロミド、ブチルプロミド、アミルプロミド、ヘキシルプロミド、エチルヘキシルプロミド、ノニルプロミド、セチルプロミド、ジプロモメタン、ジクロロエタン、ジプロモエタン、ジクロロブタン、シクロヘキシルプロミド、クロロホルム、四塩化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、ジプロモベンゼン、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、塩化第一スズ、塩化第二スズ、ヨウ化スズ、三塩化リン、五塩化リン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三フッ化アンチモン、五フッ化アンチモン、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミド、ジメチルアルミニウムアイオグaid、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムアイオグaid、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミド、エチルアルミニウムジアイオグaid、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムプロミド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジヘキシルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルプロミド、ジメチルシリルジクロリド、メチルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、メチルジクロロシラン、トリブチルチンクロリド、ジブチルチンジクロリド、ブチルチントリクロリド、トリフェニルチンクロリド、ジフェニルチンジクロリド、フェニルチントリクロリド等のハロゲン化合物やトリス（2-フルオロフェニル）ボロン、トリス（3-フルオロフェニル）ボロン、トリス（4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（2, 4-フルオロフェニル）ボロン、トリス（2, 5-フルオロフェニル）ボロン、トリス（2, 6-フルオロフェニル）ボロン、トリス（2, 4, 5-トリフルオロフェニル）ボロン、トリス（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）ボロン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボロン、ビス（ペンタフルオロフェニル）亜鉛、トリス（ペンタフルオロフェニル）アルミニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ゲルマニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）スズ、トリス

（4-トリフルオロメチルフェニル）ボロン等のルイス酸を添加し、クロム系触媒として供される。ハロゲン化合物やルイス酸の共存により触媒活性の向上やポリマーの副生を抑制する等の効果が認められる。

【0030】このようにして調製されたクロム系触媒を用いてエチレンの三量化反応が行なわれる。本発明においてクロム系触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、三量化反応液1リットルあたり、クロム化合物が0.001マイクロモル〜100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル〜10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0031】本発明における三量化反応の温度は、通常-100〜250℃であるが、好ましくは0〜200℃である。反応圧力は、絶対圧で通常0〜300kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0〜150kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常5秒〜6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0032】本発明においては、このようにしてエチレンを三量化して得られた反応生成物を85℃以上に保持し、そのままの状態で失活剤を導入して、活性なクロム系触媒を失活させる処理を行う。ここにおいて三量化反応終了後の反応生成物の温度を85℃以上に保持することが必要である。失活処理時の反応生成物の温度は85〜180℃、好ましくは100〜130℃である。反応生成物の温度が85℃より低い場合は、三量化反応で副生したポリマーが析出し、失活処理時の反応器、制御弁や配管等の装置を詰まらせたり、それに起因するトラブルの発生を招く。反応生成物の温度が180℃より高い場合では、ポリマーは、実質的に完全に溶解しており、これ以上の効果は発現せず、経済的でない。この三量化反応によって副生するポリマーの生成量は反応条件によって一律ではないが、通常は1-ヘキセン生成量に対して0.01〜5重量%であり、反応生成物を85℃以上に保持することによって溶離し、安定した運転を続行できる。失活処理の圧力は、反応生成物が液状態を維持できれば、特に制限されないが、通常2kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは5kg/cm<sup>2</sup>以上である。また失活処理時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常5秒〜1時間である。

【0033】本発明において使用される失活剤は、前記クロム系触媒の三量化活性を失わせるものであり、特に



限定するものではないが、プロトン性化合物が挙げられ、例えば、水、及びメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール等のアルコール類、フェノール、クレゾール等のフェノール類及び酢酸、プロピオン酸、オクタル酸、2-エチルヘキサノ酸等のカルボン酸類が挙げられる。これらのうち取り扱い易さの面から、水やアルコールが好ましく用いられ、より好ましくは水が用いられる。この失活剤は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0034】失活剤の使用量は、触媒に含有される金属の合計モル数に対して、3～2、000モル当量であり、好ましくは5～1、000モル当量である。失活剤の使用量が3モル当量より小さい量では活性なクロム系触媒を完全に失活することができず、生成した1-ヘキセンはさらに三量化反応の原料として消費され、C10やC14オレフィンに変換されて1-ヘキセン選択率の低下につながる。逆に失活剤の使用量が2、000モル当量より大きい量では、失活が実質的に終了しており、これ以上の効果は発現せず、経済的でない。

【0035】また希望に応じて失活剤に含窒素化合物や無機化合物を添加することができる。触媒中にハロゲンが含まれる場合、失活処理時に触媒中のハロゲンの一部が生成オレフィンに付加して有機ハロゲン化合物を少量生成することがあるが、含窒素化合物や無機化合物の共存によりこの有機ハロゲン化合物の生成を抑制する等の効果が認められる。

【0036】含窒素化合物としては、特に限定するものではないが、例えばアンモニア又はメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジフェニルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエチルアニリン等のアミン類、ヒリジン、ヒロリン等の複素環式窒素化合物が挙げられる。これらのうち取り扱い易さや経済性の面から、アンモニアが好ましく用いられ、より好ましくはアンモニア水溶液として用いられる。この含窒素化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。また無機化合物としては、特に限定するものではないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムが挙げられる。これらのうち取り扱い易さや経済性の面から、水酸化ナトリウムが好ましく用いられる。

【0037】本発明においては、このように三量化反応終了後、反応生成液を85℃以上の温度に保持したまま失活剤を導入してクロム系触媒を失活させ（クロム系触媒の失活工程）、次いで銑金製の脱炭処理を行い（触媒

の脱炭工程）、さらに1-ヘキセンと溶媒を蒸留（1-ヘキセンと溶媒の分留工程）によって分離回収する。なお、未反応エチレンの回収工程は失活工程の前でも後でも構わない。また、前記未反応エチレン回収工程、触媒の脱炭工程、1-ヘキセンと溶媒の分留工程時の温度は特に制限されない。回収された未反応エチレン及び溶媒は必要に応じて三量化反応系リサイクルされる。また、本反応においてはエチレンの三量化反応により、1-ヘキセンとともに少量の炭素数10及び14の高沸オレフィンが生成する。この高沸オレフィンは多量形式の蒸留処理によって、所望の各種高沸オレフィンを得ることができる。これら高沸オレフィンも必要に応じて三量化反応系に溶媒としてリサイクルしてもよい。

#### 【0038】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

15 l SUS製耐圧容器にマレイミド0、29 g (3、0 mmol) を秤取り乾燥シクロヘキサノールに溶解させ、0、1 mol/l のクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサノール10 ml を入れ混合した。1、0 mol/l のトリエチルアルミニウム/n-ヘキサン溶液26 ml と1、0 mol/l のエチルアルミニウムシクロリド/n-ヘキサン溶液4、0 ml の混合物を加え、室温で1時間撹拌して、触媒溶液を調製した。

【0039】反応装置として、三量化反応器(11)、失活器(0、51)および気液分離器をオーバーフロー管で接続した装置を使用した。

【0040】温度計、触媒溶液フィード管及び撹拌装置を備えた内容積1 l のステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。前記触媒溶液を反応容器に700 ml/時間(Cr: 0、07 mmol/時間)で供給した。反応器の液位は500 ml として停留時間は溶液基準で4分とした。

【0041】反応は120℃、40 kg/cm<sup>2</sup>・Gで行い、撹拌速度を1、000 rpmとした。また、エチレンガスを反応圧力40 kg/cm<sup>2</sup>・Gを維持するように連続的に供給した。その結果、触媒活性は40、5 kg/g・Cr・時間、オレフィンの選択率はC4: 0、1重量%、C6: 90、0重量%、C8: 0、3重量%、C10: 7、8重量%、C12以上のオレフィン: 1、8重量%であった。

【0042】三量化反応で得られた反応生成液をオーバーフロー管を通して連続的に失活器に供給し、表1に示す条件で失活剤を失活器に供給して触媒の失活処理を行った。失活器は700 rpmで撹拌し、失活器の液位は300 mlとした。

【0043】失活処理して得られた反応液はオーバーフロー管を通して別途配置された気液分離器に導入し、室温まで冷却後、回収された。回収した反応液及び気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。

#### 【0044】実施例2～4

表1に示す条件で触媒の失活処理を行ったこと以外、実施例1と同様にして三量化反応及び失活処理を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0045】比較例1

失活処理時の温度を80℃にしたこと以外、実施例1と同様にして失活処理を行なった。結果を表1に示す。失活器中にポリマーの析出・付着が認められた。

#### 【0046】比較例2

失活処理時の失活剤/金属比を表1に示す条件にしたこと以外、実施例1と同様にして失活処理を行なった。結果を表1に示す。C6選択率が著しく低下し、C10オレフィン選択率が増加した。

#### 【0047】実施例5

151 SUS製耐圧容器に2.5-ジメチルピロール0.37g(3.9mmol)を秤取り乾燥シクロヘキサン101に溶解させ、0.1mol/lのクロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液13mlを投入し混合し、主触媒溶液を調製した。また、1.0mol/lのトリエチルアルミニウム/n-ヘキサン溶液39.4mlと1.0mol/lの四塩化ゲルマニウム/シクロヘキサン溶液2.6mlを混合して、助触媒溶液を調製した。反応装置として、三量化反応器(11)、失活器(0.51)および気液分離器をオーバーフロー管で接続した装置を使用した。

【0048】温度計、触媒溶液フィード管及び攪拌装置を備えた内容積1Lのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。前記主触媒溶液を反応容器に700ml/時間(Cr:0.092mmol/時間)で、また助触媒溶液を2.94ml/時間で供給した。反応器の液位は500mlとして滞留時間は溶媒基準で43分とした。

【0049】反応は120℃、40kg/cm<sup>2</sup>・Gで行い、攪拌速度を1,000rpmとした。また、エチレンガスを反応圧力40kg/cm<sup>2</sup>・Gを維持するように連続的に供給した。その結果、触媒活性は33.3kg/g-Cr・時間、オレフィンの選択率はC4:0.1重量%、C6:95.0重量%、C8:0.5重量%、C10:3.7重量%、C12以上のオレフィン:0.7重量%であった。三量化反応で得られた反応生成液をオーバーフロー管を通して連続的に失活器に供給し、表1に示す条件で失活剤を失活器に供給して触媒の失活処理を行った。失活器は700rpmで攪拌し、失活器の液位は300mlとした。

【0050】失活処理して得られた反応液はオーバーフロー管を通して別途配置された気液分離器に導入し、室温まで冷却後、回収された。回収した反応液及び気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析

ロー管を通して別途配置された気液分離器に導入し、室温まで冷却後、回収された。回収した反応液及び気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。

#### 【0051】実施例6

表1に示す条件で触媒の失活処理を行ったこと以外、実施例5と同様にして失活処理を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0052】実施例7

攪拌装置を備えたシュレンク管を加熱真空乾燥して、次に窒素ガスで十分置換したのち、0.195mol/lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液98.3mlを入れ、氷水浴で冷却した。氷浴下、攪拌しながら、259mgの水をゆっくり滴下し、1時間攪拌を継続しながら保持して、0.195mol/lのイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液を合成した。

【0053】15L SUS製耐圧容器に前記0.195mol/lイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液55.9ml(A1換算10.9mmol)、1.2-ジメチルシエタン0.50g(5.5mmol)と乾燥シクロヘキサン2.91mlを入れ、次に0.1mol/lのクロム(II)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液3.6mlを入れ混合し、室温で1時間攪拌して、触媒溶液を調製した。

【0054】反応装置として、三量化反応器(11)、失活器(0.51)および気液分離器をオーバーフロー管で接続した装置を使用した。

【0055】温度計、触媒溶液フィード管及び攪拌装置を備えた内容積1lのステンレス製耐圧反応容器を90℃で加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。前記触媒溶液を反応容器に700ml/時間(Cr:0.085mmol/時間)で供給した。反応器の液位は500mlとして滞留時間は溶媒基準で43分とした。反応は100℃、35kg/cm<sup>2</sup>・Gで行い、攪拌速度を1,000rpmとした。また、エチレンガスを反応圧力35kg/cm<sup>2</sup>・Gを維持するように連続的に供給した。その結果、触媒活性は4.8kg/g-Cr・時間、オレフィンの選択率はC4:1.2重量%、C6:88.4重量%、C8:5.6重量%、C10:3.7重量%、C12以上のオレフィン:1.1重量%であった。三量化反応で得られた反応生成液をオーバーフロー管を通して連続的に失活器に供給し、表1に示す条件で失活剤を失活器に供給して触媒の失活処理を行った。失活器は700rpmで攪拌し、失活器の液位は300mlとした。

【0056】失活処理して得られた反応液はオーバーフロー管を通して別途配置された気液分離器に導入し、室温まで冷却後、回収された。回収した反応液及び気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析



フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 2/32		9734-4H	C 07 C 2/32	
7/148		9734-4H	7/148	
// C 07 B 61/00	3 0 0		C 07 B 61/00	3 0 0